

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-084654

(43)Date of publication of application : 26.03.1990

(51)Int.CI. G03F 7/085
G03F 7/022

(21)Application number : 01-167973 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 29.06.1989 (72)Inventor : KOBAYASHI KESANAO
MATSDA NOBUAKI

(30)Priority

Priority number : 63163744 Priority date : 30.06.1988 Priority country : JP

(54) POSITIVE TYPE PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the adhesiveness to various kinds of substrates, especially an ITO substrate by incorporating at least one kind of compd. selected from a group comprising an o-quinone diazide compd., an alkali-soluble phenol resin, an urea compd. and a thiourea compd. in the composition.

CONSTITUTION: At least one kind of the compd. selected from the group comprising the urea compd., the thiourea compd. and the arylamino compd. is incorporated in the positive type photoresist composition composed of the o-quinone diazide compd. and the alkali soluble phenol resin, as an adhesive auxiliary agent against the substrate such as a thin film of a metal or a metal oxide. Thus, as the stripping of the film and the side etching of a resist are improved, the precision etching of the resist composition enables, and the workability of the resist composition is improved. Namely, by composing the photoresist of the subject composition, the precision photoetching of the composition which the complication, the high density and the refining of a pattern advances, enables, and the controlling range of the concn. and temp. of an etching solution, and the range of a backing temp. condition are broaden respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-84654

⑤ Int. Cl.⁵G 03 F 7/085
7/022

識別記号

府内整理番号

7267-2H
7267-2H

④ 公開 平成2年(1990)3月26日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑥ 発明の名称 ポジ型フォトレジスト組成物

⑦ 特願 平1-167973

⑧ 出願 平1(1989)6月29日

優先権主張 ⑨ 昭63(1988)6月30日 ⑩ 日本 (JP) ⑪ 特願 昭63-163744

⑫ 発明者 小林 妃 美 直 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

⑫ 発明者 松田 伸 明 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

⑪ 出願人 富士写真フィルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

明細書

1 発明の名称 ポジ型フォトレジスト組成物

2 特許請求の範囲

- (A) 一キノンジアジド化合物、
- (B) アルカリ可溶性フェノール樹脂、及び
- (C) 尿素化合物、チオ尿素化合物及びアリールアミン化合物から成る群から選ばれた化合物を少なくとも1種

含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、半導体素子の製造や液晶表示装置、蛍光表示管、サーマルヘッド、イメージセンサなどの電子部品の製造に用いられるポジ型フォトレジストに関するものであり、特に微細加工に適したポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

(従来技術)

半導体素子や液晶表示装置、蛍光表示管、サー

マルヘッド、イメージセンサなどの電子部品の精密加工に用いられるフォトレジストの特性の1つとして、被エッチング基板表面に対する接着性の良否が特に重要である。通常のポジ型フォトレジストは、強酸や弱塩基によるウエットエッチングでしばしば膜剝がれやアンダーカットとが起こる。そこで、接着性改良のためにヘキサメチルジシラン等による被エッチング基板表面の処理が行われているが十分ではない。ポジ型レジスト塗布前の基板または塗布後もしくは現像後における加熱処理も行われ一応の効果はあるが未だ不十分である。

プリント基板の銅表面に対する接着性の改良については、特公昭50-9177号、同54-5292号、特開昭53-702号の各公報に開示されているが、同公報に開示されている感光材料はいずれもネガ型であり、使用対象も銅基板に限定されている。

精密加工分野で用いられるマイクロフォトレジストとしては、高解像力が望まれるためにポジ型

レジストが主流である。しかしボジ型フォトレジストに対する接着助剤のような添加剤の効果はこれまで知られていない。特にディスプレーやサーマルヘッドなどの電子部品加工の分野では、基板材質の種類が多く、基板の種類によって接着性が異なるため、これまで有効なものは見いたされていないのが実情である。

(発明が解決しようとする問題点)

従って、本発明は、各種基板、特にITO基板に対する接着性の優れたボジ型フォトレジスト組成物を提供する事を目的とする。

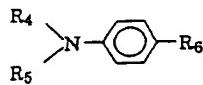
(問題を解決するための手段)

本発明は、。一キノンジアジド化合物とアルカリ可溶性フェノール樹脂からなるボジ型フォトレジスト組成物に、金属または金属酸化物薄膜などの基板に対する接着助剤として、特定の尿素化合物、チオ尿素化合物あるいはアリールアミン化合物の少なくとも1種を添加すると上記問題点を有效地に解決できるとの知見に基づいてなされたものである。

R₁及びR₂は同じでも異なっても良く、水素原子または1~8個の炭素原子を含むアルキル基、あるいはアリール基または置換あるいは無置換のアリール基である。環を形成しても良い。)

また、アリールアミン化合物は下記一般式(Ⅲ)で表される。

一般式(Ⅲ)



(ここでR₁、R₂及びR₄は、同じでも異なっても良く、水素原子、1~8個の炭素原子を含むアルキル基、1~8個の炭素原子を含むヒドロキシアルキル基、ハロゲン置換もしくは無置換のフェニル基又はハロゲン置換もしくは無置換のナフチル基である。)

本発明で用いる成分(A)の一キノンジアジド化合物としては、トリヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステルが最も一般的であるが、本発

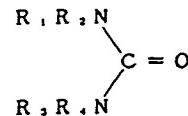
すなわち、本発明の目的は、

- (A)。一キノンジアジド化合物、
- (B) アルカリ可溶性フェノール樹脂、及び
- (C) 尿素化合物、チオ尿素化合物及びアリールアミン化合物から成る群から選ばれた化合物を少なくとも1種

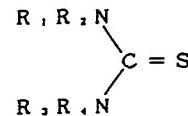
含有することを特徴とするボジ型フォトレジスト組成物により達成された。

本発明で用いられる尿素化合物及びチオ尿素化合物は、それぞれ下記一般式(I)及び(II)で表される。

一般式(I)



及び 一般式(II)



(ここで(I)及び(II)において、R₁、R₂、

明はこれに限定されるものではなく、例えば、特公昭43-28,403号、米国特許第2,754,209号、同3,046,110号、同3,046,112号、同3,046,113号、同3,046,116号、同3,046,118号、同3,046,119号、同3,046,120号、同3,647,443号及び同3,759,711号明細書に開示されているものも同様に有用である。これらのうち、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,2',6'-ベンタヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,5,4'-ベンタヒドロキシベンゾフェノン等の1,2-ナフトキノンジアジド-5(または-4)スルホン酸エステルが好ましい。

本発明で用いる成分(B)のアルカリ可溶性フェノール樹脂としては、例えば【シンセティックレジン イン コーティングス】("Synthetic Resin in Coatings"(H. P. Preuss著、

Noyes Development Corporation, 1965, Pearl River, New York 発行)) の第 15 章に記載されているようなフェノール／ホルムアルデヒド樹脂であるノボラックあるいはレゾール樹脂が好ましい。ノボラック樹脂は酸触媒下で、レゾール樹脂は塩基性触媒下でフェノール性化合物とアルデヒドの組合によって合成されたものであり、フェノールの他に、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、イソプロピルメトキシフェノール、クロルフェノール、ハイドロキノン、ナフトール、2,2-ビス(ローヒドロキシフェノール)プロパン等を用いたものも使用することができる。

本発明では、尿素化合物、チオ尿素化合物及びアリールアミン化合物から成る群から選ばれた少なくとも 1 種の化合物を用いることを特徴とし、該化合物を。一キノンジアシド化合物及びアルカリ可溶性フェノール樹脂と併用することによって、基板に対する耐熱性が向上し、もって接着性が著

—ジシクロヘキシルチオウレア、1,3-ジイソプロピルチオウレア、2,2-ジトリルチオウレア、4,4'-ジトリルチオウレア、トリメチルチオウレア、トリエチルチオウレア、トリフエニルチオウレア、テトラメチルチオウレア、テトラエチルチオウレア、テトラフェニルチオウレア等があり、アリールアミン化合物としては N-メチル- α -トルイジン、N-メチル- β -トルイジン、N-エチル- α -トルイジン、N-エチル- β -トルイジン、ジメチル- α -トルイジン、ジメチル- β -トルイジン、ジエチル- α -トルイジン、ジエチル- β -トルイジン、ジエチルアニリン、N-エチルアニリン、N-ベンチルアニリン、N-アリルアニリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジブロピルアニリン、ジ α -ブチルアニリン、ジベンジルアニリン、N-フェニルベンジルアミン、N-フェニル-1-ナフチルアミン、N-フェニル-2-

しく向上する。本発明で用いる成分 (C) は、尿素化合物としてはウレア、メチルウレア、エチルウレア、フェニルウレア、アリルウレア、ベンゾイルウレア、アセチルウレア、エチレンウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1-ジエチルウレア、1,3-ジエチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、1,3-ジアリルウレア、1,3-ジシクロヘキシルウレア、1,3-ジアセチルウレア、1,1-ジベンゾイルウレア、トリメチルウレア、トリエチルウレア、トリフエニルウレア、テトラメチルウレア、テトラエチルウレア等があり、チオ尿素化合物としてはチオウレア、メチルチオウレア、1-フェニル-2-チオウレア、1-アリル-2-チオウレア、1-ベンゾイル-2-チオウレア、1-アセチル-2-チオウレア、1-(1-ナフチル)-2-チオウレア、グアニルチオウレア、1,3-ジメチルチオウレア、1,3-ジエチルチオウレア、1,1-ジフェニルチオウレア、1,3-ジフェニルチオウレア、1,3-ジ α -ブチルチオウレア、1,3-

ナフチルアミン、N-エチル-1-ナフチルアミン、ジメチル-1-ナフチルアミン、ジメチル-2-ナフチルアミン、ジエチル-1-ナフチルアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、 α -トリルジエタノールアミン等があるが、これらに限定されるものではない。また、これらの化合物は単独でも 2 種以上混和しても用いることができる。

本発明では、上記成分 (A) ~ (C) を任意の割合で用いることができるが、(A) / (B) を重量比で 1 / 9 ~ 6 / 4、好ましくは 2 / 8 ~ 4 / 6 となるように用いるのがよい。また (C) は (A) 及び (B) の固形分あたり、0.02 ~ 5 重量%、好ましくは 0.05 ~ 3 重量% の量で用いるのがよい。

本発明の感光性組成物は、一般に有機溶剤に溶解して、例えば成分 (A) ~ (C) の合計量が 1 ~ 80%、好ましくは 20 ~ 60% の濃度となるようにして用いられる。

溶剤は、各成分を均一に溶解し、かつ適当な沸点のものが望ましい。また、別の観点からは、スピッナー等で塗布するときの溶液の漏れ性、広がり、面質等から適当に選択されるが、代表的な溶剤は、次に例示するものであり、これは単独または組み合わせて使うことができる。すなわち、グリコールエーテル系のメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル及びこれらのアセチル化物、すなわち、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテートが有用である。また酢酸エステル系では、アミルアセテート、ブチルアセテート、プロピルアセテート、エチルアセテートが、ケトン系では、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、ア

上記金属または金属酸化物薄層には、ロールコーラー、スピッナーあるいはスプレーなどの装置により本発明のフォトレスト組成物が数ミクロンの厚みに塗布され、常法によって露光・現像・エッチングの工程を経て所望のパターンに加工される。

(発明の効果)

本発明によれば、レジストの膜剥がれやサイドエッチが改良されるため、精密エッチングが可能になり作業性が著しく向上する。すなわち、本発明のポジ型フォトレスト組成物を用いると、パターンの複雑化、高密度化、微細化が進む精密フォトエッチングを可能にし、エッチング液の濃度や温度の管理を広げ、一ヶ月温度条件の幅を広げることができる。また、エッチング速度を上げるような強力エッチング剤やエッチング条件を選択することができるので、スループットを高めることも可能になる。

以下に、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

セトン、シクロヘキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホオキサイド、メチルピロリドン、アーブチルラクトン、乳酸エチル等が有用であり、ここでアルキル基は、直鎖でも枝分かれしていてもよい。

本発明のポジ型フォトレスト組成物には、染料や顔料等の色材やフォトクロミック化合物、光に曝されたとき酸を発生する化合物とpH指示薬等の焼出剤あるいは界面活性剤などの塗布性改良剤等を加えることができる。

本発明のポジ型フォトレスト組成物は、周期律表第Ⅲa属及び第Ⅳa属に属する金属又は金属酸化物薄層にコーティングされる。これらの薄層は通常ガラス、ポリエチルフィルム、またはセラミック等の絶縁性基板上に蒸着、メッキあるいは塗布法により形成された薄膜であり、In、Ti、Ge、Sn、Pb、Sb、Ga、Alの金属もしくは单一酸化物、または幾つかの混合物もしくはその酸化物などの組成で用いられる。特に、InとSn合金の酸化物は透明電極として重要である。

(実施例)

実施例1 及び 比較例1

5000ÅのITO蒸着膜を設けた100×100mmのガラス基板をNaOHの0.2%水溶液中に5分間浸漬し、水洗・乾燥した。冷却後ITO膜表面に下記組成のポジ型フォトレスト溶液a(本発明)及びb(比較例)を、それぞれローラーコーター(大日本スクリーン製)を用いて膜厚1.5μmになるように塗布した。

ポジ型フォトレスト溶液a(本発明)：

トリヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノン	8重量%
-2-シアジド-5-ースルホン酸エステル	
クレゾールフォルムアルデヒド樹脂	25重量%
セロソルブアセテート	67重量%
1,3-ジメチルウレア	固形分に対し1重量%

ポジ型フォトレスト溶液b(比較例)：

トリヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸エステル
クレゾールフォルムアルデヒド樹脂
セロソルブアセテート

8重量%

25重量%

67重量%

これらのサンプルに対し、250W超高圧水銀灯(キャノン製PLA-501F)を用いて、パターン付きフォトマスクを介して紫外線照射を行った後、0.5%NaOH水溶液を用いて23℃、60秒間ディップ現像し、水洗、 rins、乾燥を施しレジストパターンを得た。

次に、HCl(35%) : FeCl₃(35%) : 純水を容量比で8:1:1の割合で調製したエッティング液に40℃で2~4分間ディップしてITO膜を選択性にエッティングし、更にアセトンでレジストパターンを溶解剝離してITOのパターンを得た。

本発明になる、1,3-ジメチルウレアを添加

4. 図面の簡単な説明

第1図は、ITOをエッティングしたときの、エッティング時間(分)とサイドエッチの割合(%)の関係を示したものである。○は、本発明の1,3-ジメチルウレアを添加したレジストを用いたとき、□はこれを添加しない従来のレジストを用いたときの結果を示す。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

した溶液aを塗布したサンプルのITOパターンはスムースでかつ線の細りも非常に小さく、これを加えない溶液bを塗布したサンプルのITOパターンに比べて極めて優れており、密着性の向上が確認された。

第1図にエッティング時間とサイドエッチの割合との関係を示した。

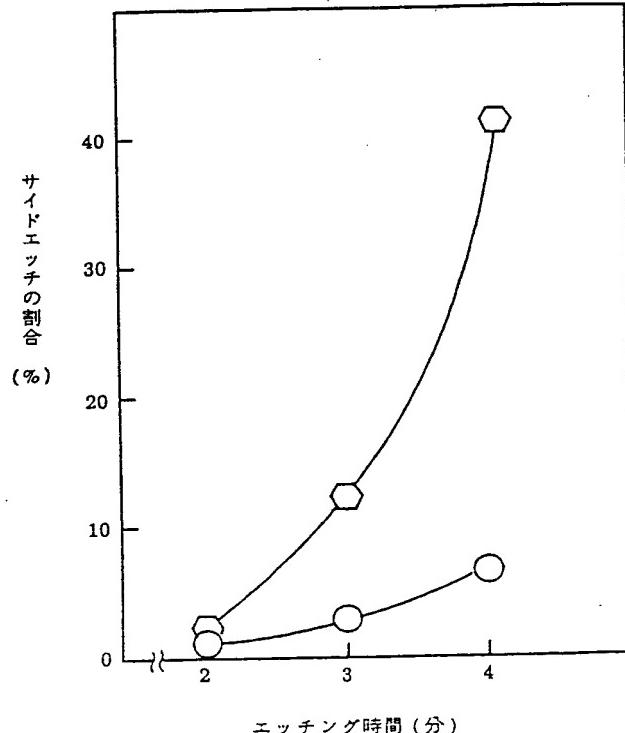
実施例2

1,3-ジメチルウレアのかわりに、N,N-ジエチル-p-トルイシンを添加する以外、実施例1と同様なテストを行ったところ同じように極めて優れた密着性を示し、ITOパターン特性も優れていた。

実施例3

1,3-ジメチルウレアのかわりに、N-フェニルジエタノールアミンを添加する以外、実施例1と同様なテストを行ったところ同じように極めて優れた密着性を示し、ITOパターン特性も優れていた。更に、実施例1と同様に、感度低下を起こすこととなかった。

第1図



特許出願者持工区密着(自発)

平成1年8月15日

特許庁長官印



1. 事件の表示

平成1年特許願167973号

2. 発明の名称

ポジ型フォトレジスト組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 大西 實

連絡先 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フィルム株式会社 東京本社

電話 (406)2537

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り
補正する。

- (1) 第16頁4行目の
「密着性」を
「接着性」

と補正する。

- (2) 第16頁12行目の
「密着性」を
「接着性」

と補正する。

- (3) 第16頁18行目の
「密着性」を
「接着性」

と補正する。